

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-209063

⑬ Int. Cl.
C 07 D 213/803

識別記号

厅内整理番号
6664-4C

⑭ 公開 昭和62年(1987)9月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 ピリジン-2, 3-ジカルボン酸の製造方法

⑯ 特願 昭62-18781

⑰ 出願 昭62(1987)1月30日

優先権主張 ⑯ 1986年1月30日 ⑮ 米国(US) ⑯ 824080

⑱ 発明者 ウイリアム ミカロウ アメリカ合衆国, 17745 ベンシルヴァニア, フレミントン, パークウッド ドライブ 21
イツク
ルートガーズニーズ
ケミカル カムバニー
一, インコーポレーテ
ッド

⑲ 出願人 岡部 正夫 外5名

明細書

1. 発明の名称

ピリジン-2, 3-ジカルボン酸の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 水性酸媒質中でキノリンを塩素酸塩と反応させることを特徴とするピリジン-2, 3-ジカルボン酸の製造方法。
2. 塩素酸塩がアルカリ金属塩である特許請求の範囲第1項に記載の製造方法。
3. 塩素酸塩が塩素酸ナトリウムである特許請求の範囲第1項に記載の製造方法。
4. 反応工程が二価の銅の存在下で行なわれる特許請求の範囲第1項に記載の製造方法。
5. 反応工程での生成物を苛性ソーダとホルムアルデヒドで処理する工程をさらに含む特許請求の範囲第4項に記載の製造方法。
6. 約0.5から約2.0の銅/キノリンモル比を与えるに十分な量の二価の銅化合物が存在している特許請求の範囲第4項に記載の製造方法。

7. 水性媒質が硫酸、硝酸、塩酸、過塩素酸、リン酸あるいはこれらの2つ以上からなる混合物によつて酸性化されている特許請求の範囲第1項に記載の製造方法。
8. キノリンに対する酸の当量比が約0.6から約6.0である特許請求の範囲第7項に記載の製造方法。
9. 酸濃度が水1リットルあたり約1.5から6.2酸当量である特許請求の範囲第8項に記載の製造方法。
10. 反応工程が二価の銅化合物の存在下で行なわれる特許請求の範囲第9項に記載の製造方法。
11. 反応工程での生成物を苛性ソーダとホルムアルデヒドで処理する工程をさらに含む特許請求の範囲第10項に記載の製造方法。
12. 約0.5から約2.0の銅/キノリンモル比を与えるに十分な量の二価の銅化合物が存在している特許請求の範囲第10項に記載の製造方法。

13. キノリンに対する塩素酸塩のモル比が少なくとも約3.0である特許請求の範囲第1項または第2項に記載の製造方法。
14. 反応工程が二価の銅化合物の存在下で行なわれる特許請求の範囲第13項に記載の製造方法。
15. 反応工程での生成物を苛性ソーダとホルムアルデヒドで処理する工程をさらに含む特許請求の範囲第14項に記載の製造方法。
16. 約0.5から約2.0の銅/キノリンモル比を与えるに十分な量の二価の銅塩が存在している特許請求の範囲第14項に記載の製造方法。
17. 銅化合物が酸化第二銅である特許請求の範囲第16項に記載の製造方法。

3. 発明の詳細を説明

本発明は、キノリンの酸化によるピリジン-2,3-ジカルボン酸の製造方法に関するものである。特に詳細には、本発明は水性酸媒質中で塩素酸塩によるキノリンの酸化によつて、1951年；ケミカル アブストラクト (Chemical Abstracts) 50巻 9996、52巻 11847d、52巻 11847d、55530a、56巻 5807i、99巻 141522cに開示されている。二酸化マンガンによる酸化は米国特許第2392437号と英国特許第596230号に呈示されている。酸化クロムや酸化鉛もまた使用されている (米国化学会誌 (Journal of American Chemical Society) 70巻 3827~3830ページ、1948年；西独特許第1071085号；ケミカルアブストラクト 47巻、5232c)。

液中あるいは気相中での硝酸か酸化窒素によるキノリンやキノリン誘導体の酸化は、広く開発されている。例えば米国特許第2396457号、第2475969号、第2505568号、第2513251号、第2513099号；西独特許第912216号、第1133714号、第1161563

てこの酸を製造するための方法に関するものである。この酸は、種々の除草剤や医薬の製造における、また染料中間体の製造における中間生成物として有用である。

キノリン酸としても知られているピリジン-2,3-ジカルボン酸はキノリンやその誘導体から十分に確立された方法によつて製造される。しかしながら、今まで用いられた化学プロセスは低収率、高い原料コスト、あるいは工業的に許容できる割合もしくは収率を達成するに必要なきびしいプロセス条件の故に工業的な規模では経済的でなかつた。

通常の化学酸化剤によるキノリンやキノリン誘導体の酸化は本技術においてよく知られている。例えば過マンガン酸カリウムによる酸化はカレントサイエンス (Current Sci.) 13巻、206~207ページ、1944年；ベル. (Ber.) 65B、11~13ページ、1932年；アナリティカル・ケミストリー (Anal. Chem.) 23巻、535~536ペ

号そしてケミカルアブストラクト 44巻 34940、50巻 9403 を参照。しかしながら、これらの方針において要求されるプロセス条件は非常に過酷なので、ニコチン酸が主たる、あるいは唯一の生成物となる。

キノリンやキノリン誘導体はまたオゾネーション (ozonation) によつて酸化されているが、ピリジンジカルボン酸を生成するためには、その生成物をさらに化学的に酸化する必要がある。そのような方法は米国化学会誌 71巻 3020ページ、1949年；米国特許第2964529号；ケミカルアブストラクト 69巻 35876s、88巻 225606、そして 69巻 2825wに開示されている。

キノリンとその誘導体の電気化学的酸化は成功裏に明示されている (米国化学会誌 68 2472-3、1946；米国特許第 2453701号、第2512483号)。しかし通常この複雑な方法の実施に関してのコストの故に工業的重要性はなかつた。より

実際的である、キノリンの酸化のための水性酸媒質中の過酸化水素を使用する方法は欧洲特許出願第0241971号、第034943号；ケミカルアブストラクト50巻12057b、60巻15704c、そして米国特許第2371691号に明示されている。酸素や空気を用いてのキノリンの触媒酸化もまた知られている（米国特許第3829432号；西獨特許第1010524号；ケミカルアブストラクト31巻5790、54巻29111、69巻358768）。

西獨特許第945147号（1956）に明示されているように、二置換キノリンは塩素酸ナトリウムによつてピリジンジカルボン酸に酸化される。米国特許第2586555号は過塩素酸によるキノリンのニコチン酸形成への酸化を開示しているが、ピリジンジカルボン酸もまた生成され得ることをも開示している。しかしながら、このプロセスは触媒の存在にもかかわらず不経済に高い温度を

従つて、より容易に利用可能な出発化合物からのピリジンジカルボン酸の生成のための商業的に実用的なプロセスに対する必要性は依然として存在する。

本発明は、ピリジン-2,3-ジカルボン酸の製造プロセスを提供する。本プロセスは置換分を有さないキノリンを水性酸媒質中で塩素酸塩と反応させることを含む。好適な実施態様では反応は二価の鉄化合物の存在下で行なわれ、これにより得られる生成物の収率は増加する。

西獨特許第3150005号において述べられたような、キノリンに置換基を導入することによつて活性化しなくとも、酸媒質中で塩素酸塩によりキノリンを酸化することができることが見い出された。本プロセスにより、ピリジン-2,3-ジカルボン酸が実用的な収率で商業的に相応なプロセス条件で生成される。

本発明のプロセスによれば置換されていな

必要とする。

前まで述べてきたプロセスは商業的に実行できることが示されていない。これらのプロセスに付随するいくつかの問題は高い試験コスト、要求される厳しい反応条件、生成物の低い収率そして反応プロセスからの生成物の分離の困難さである。結局、ピリジン-2,3-ジカルボン酸はもつばら高コストでしか商業的に入手できない。

今までいくらか商業的に意義のあつたプロセスは西獨特許3150005号に開示されている。そのプロセスでは、非ヘテロ環において活性化基による置換がなされているキノリンは塩素酸塩によつて酸化される。このプロセスの実際の使用は活性化キノリンの商業的利用可能性によつて制限される。商業的に利用可能なかかる活性化キノリンはヒドロキシキノリンであつて、それは後に行なわれるアルカリ浴融と浴融生成物の加水分解を伴つたキノリンのスルホン化によつて生成される。

い、またはとりわけ活性基置換されてないキノリンは、鉄酸の添加によつて酸化された水性反応媒質中でピリジン-2,3-ジカルボン酸に酸化され得る。本発明で用いられる非置換の、キノリンは、西獨特許第3150005号の置換されたキノリンよりもより容易に入手可能であり、本プロセスを商業的により魅力あるものとしている。「活性基」とは、芳香族環のより親電子を置換を促進することが一般的に知られている電子供与基を意味する。

当技術分野に熟練した当業者が認めるであろうように、反応が起こる割合や反応における生成物収率のような商業的に重要な面はいくつかの反応パラメーターにある程度依存する。本反応プロセスの実施において、それらのパラメーターには塩素酸塩およびキノリンの相対量、酸当量のキノリンに対する比、そして反応媒質中のキノリンと酸の濃度が含まれる。

ピリジン-2,3-ジカルボン酸に完全に酸化するに必要な、キノリンに対する塩素酸塩の理論上のモル比は3:1である。3よりも少ないと用いることはできるが、理論比で操作することが好ましく、また過剰の塩素酸塩で操作するのが最も好ましい。より大きな過剰量を使用できるが、約30%（それは約3.9:1である）よりも大きい過剰をモル濃度はほとんど添加効果をもたらさない。だいたい17%から25%の過剰モル濃度が好ましい。

塩素酸塩は他の試薬と共に得る塩の形で供給できる。その例としてはアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、それにアンモニウム塩があり、アルカリ金属塩が好適である。一般に塩素酸ナトリウムはその入手のし易さと水に対する高い溶解性によつてとりわけ好適である。

反応媒質に添加できる酸はあらゆる通常の鉱酸である。好適な酸の典型的なものは硫酸、

塩酸との間に非常にいいバランスを与える。反応手法の一つの変形例として、塩素酸塩強酸化性物質を他の反応物へ加え、予備混合を行なつて反応温度にした場合には、リットル当たり約4.0～6.2当量の酸濃度が望まれる。

反応物仕込量の総重量に対する、キノリンの重量パーセントで定義されている反応混合物中のキノリン濃度は約4～13%，好ましくは約5.8～11.0%である。この範囲内の低い方の濃度においては反応の終結のために要求される反応時間は高い方の濃度におけるそれよりも大きいが、キノリンの仕込量に対する生成物の収率もまた大きく、その収率は濃度に対して反比例する。これらの要素を考慮して、最も好ましい濃度範囲は約7.8～8.5%である。

ここで述べている反応条件の下で塩素酸塩はキノリンをピリジン-2,3-ジカルボン酸に酸化し、キノリン仕込量基準で約2.4～2.6%の生成物収率を与えるであろう。酸化

硝酸、リン酸、塩酸および過塩素酸である。これらの酸の混合物もまた使用することができる。最好適なものは、硫酸と硝酸である。鉛酸と塩素酸塩の選択は反応系の相対的な共存によつて決まるであろう。例えば、不溶性硫酸塩の沈殿の形成を避けるために、硫酸が存在している場合はアルカリ土類金属塩は普通選択されない。

本発明の実施において、約0.6～6.0の酸対キノリンの当量比を達成するように十分な酸を与えられることが好ましい。生成物の最も収率を得るために最も好適な比はだいたい1.5から2.1の範囲の比である。全体にわたる酸濃度は水1Lあたり約1.2から1.2.8の酸当量であり、この範囲内でより高い濃度は、酸化反応速度を促進する一方で、収率のいくらかの減少を導く。全ての反応物が化合し、さらに反応温度に至る反応方法において反応混合物における総水量のリットル当たりだいたい1.5～3.5当量の酸濃度が収率と反

されていないキノリンは回収するが、幾らかはタール形成物中に含まれる。本発明の最も好ましい実施態様では、キノリンの塩素酸塩酸化を二価の銅化合物の存在で行ない、キノリン酸の分離後の収率をキノリンの最初の仕込量に対しておよそ55～62%に高めることができる。化合物の溶解によつて生成した二価銅イオンは、ピリジン-2,3-ジカルボン酸と結合し、沈殿を形成し、減成副反応から保護している。生成するピリジン-2,3-ジカルボン酸の銅塩は、苛性ソーダや硫化物を用いての溶解のような既知の方法によつてそれ自身酸に分解させることができる。

ピリジン-2,3-ジカルボン酸の銅塩は1:1か1:2塩（銅:酸）として存在できる。反応の実施において、十分な二価の銅化合物が約0.5:1から2:1の銅:キノリンモル比をもたらすために加えられるが、1:1モル比の過剰な銅は少しだけ高くなつた収率と純度を与える。約0.7:1よりも低い銅:キ

ノリン比で用いたときは、生成物についてわずかに低くなつた収率と純度を与える。好ましいモル比の範囲はおよそ 0.75 : 1 ~ 1.0 : 1 である。

二価の状態の銅を含有し、酸に可溶で、かつ塩素酸塩によつて酸化される余分な有機分を含まないならどんな物質も銅の供給源として用いられる。金属銅自身もまた用いることができるが、最初に標準的な方法、例えば硫酸一塩素酸塩、硝酸、あるいは硫酸-過酸化水素による処理によつて、二価の銅の状態に酸化しなければならない。二価の銅塩と酸化第二銅が好適で、後者は硝酸か硫酸に可溶でありどのような付加的アニオンをも誘導しないので最も好適である。

本発明の実施においては、酸を含む反応剤と水を適当な反応容器に投入して、通常は混合しながら反応温度まで加熱する。反応が開始すると、激しい発熱が認められるが、それゆえ反応系に対する適切な冷却容量が、温度

素の蓄積は避けるべきである。

本プロセスの一つの実施態様の一例としては、反応成分を全て反応器に仕込み、その温度を反応温度(99 ~ 103°C)まで昇温する。1 ~ 5 時間の誘導時間の後、仕込み物の構成に依存して発熱が顕著になり、ガスの発生が実質的に増加する。反応温度は適切な冷却によつて 99 ~ 101°C に保たれる。青色の懸濁液が形成され、反応を継続すると濃くなる。標準的な止泡剤を添加できる。反応の完結はガス発生の実質的な減少または停止によつて示されるが、反応塊は放冷され、生成物は濾過によつて分離される。総反応時間は 10 ~ 17 時間もあれば一般には充分である。

本プロセスの好ましい実施態様のもう一つの例として、塩素酸ナトリウム溶液を、酸化銅を含み前もつて混合し反応温度(99 ~ 101°C)に加熱してある他の構成成分の混合液に、少しばかり增量して加える。混合液の酸濃度はリットル当たり酸は約 5 当量である。

を望ましい範囲内に保ち、また反応を制御するためにはすすめられる。この方法のバリエーションでは、塩素酸塩を除いた水や酸や全ての反応物を容器に投入し、混合及び加熱する。そして、反応がおきるための望ましい温度に仕込み物が達したときに塩素酸塩を添加する。一般に、反応は約 70°C から 125°C の温度で行なわれる。反応は大気圧下で、もしくは 100°C より上の反応温度によつて自発的に生ずる昇じた圧力下で、または不活性ガスの圧力下において行なうことができる。当技術に熟達した人々が認めるであろうように、反応時間は温度および反応物濃度のような要素に依存するが、一般に反応が完結するにはだいたい 10 ~ 20 時間を必要とする。

好ましくは反応の間に窒素や二酸化炭素のような不活性のガスを、発生するかもしれない二酸化塩素を除去するための反応器に通して洗浄する。爆発の危険を排除するために、一般に反応混合物上の気相における二酸化塩

添加する全ての塩素酸塩は存在するキノリンに対して約 1.8 モルの塩素酸塩の過剰モル濃度となる。放熱は 6 ~ 8 モルの塩素酸塩が添加された後に顕著になり、その後まもなくキノリン銅の懸濁液が現われる。塩素酸塩の全添加は、1.0 ~ 1.2 時間の総反応時間に対して 2 ~ 4 時間で完了する。生成物であるピリジン-2,3-ジカルボン酸の銅塩の未精製品は濾過によつて単離される。

ピリジンジカルボン酸の銅塩の未精製品は理論上 7.2 ~ 8.2 モルで得られる。この銅塩を苛性ソーダ中に溶解して酸化銅を再生させ、ピリジン-2,3-ジカルボン酸の二ナトリウム塩に分解する。酸化銅は濾過によつて除去され二ナトリウム塩は酸性化され遊離酸が得られる。生成物の収率と純度はもし銅塩を処理するためには苛性ソーダに加えてホルムアルデヒドを用いるなら少し増加する。

以下の実施例は本発明のさまざまな態様を説明している。実施例において、使用される

キノリンは純度 94% 重量% で、インキノリンや他の全て酸化し得る含窒素塩基を 6% 重量% 含んでいる。生成物収率は実際のキノリン添加量に基づいている。

実施例 1

以下の原料を反応器に仕込んだ：

水	-----	267g
硫酸銅五水化物	-----	67.4g, 0.27モル
キノリン	-----	34.8g, 0.27モル
97% 硫酸	-----	33.8g, 0.335モル
塩素酸ナトリウム	-----	101.2g, 0.95モル

窒素バージ流 (40 ml/min) を反応器に流しながら、反応仕込物を 98~100°C で総計 17 時間攪拌した。7.5 時間経過後、青色の懸濁液が生じ、時間とともに濃くなつた。懸濁液を濾過し、生成物を乾燥してピリシンジカルボン酸の粗銅塩 50.1% (収率 81%) を得た。

遊離酸は反応容器に以下を仕込むことによって銅塩の未精製品から回収した：

た。実施例 1 におけるような回収方法でピリシン - 2,3 - ジカルボン酸の銅塩の乾燥品 49.7% を得、それよりピリシン - 2,3 - ジカルボン酸 26.4% (収率 62.3%) を単離した。m.p. 186~187°C であつた。

実施例 3

以下の原料を反応器に仕込んだ：

水	-----	185g
硫酸銅五水化物	-----	67.4g, 0.27モル
キノリン	-----	34.8g, 0.27モル
70% 硝酸	-----	41.3g, 0.459モル
塩素酸ナトリウム	-----	101.2g, 0.95モル

17 時間実施例 1 のように反応を実施した。3.5 時間経過後、放熱があり、青色の懸濁液が見られた。実施例 1 におけるような回収方法で銅塩 (47.2%) を得、それよりピリシン - 2,3 - ジカルボン酸を 60.2% の収率で単離した (25.5% ; mp 188°C)。

実施例 4

以下の原料を反応器に仕込んだ：

銅塩未精製品	-----	50.1%
水	-----	125g
50%苛性ソーダ	-----	50g
パラホルムアルデヒド	-----	3.8g

仕込物を 70°C に 1 時間保持したのち、濾過した。滤液を 70% 硝酸 (53%) で pH 1.1 に酸性化し、ピリシン - 2,3 - ジカルボン酸の沈殿を得た。沈殿の生成が終了したところで酸を単離し乾燥させて 26.6% , m.p. 188°C (初めに仕込んだキノリンを基準にして 62.8%) を得た。

実施例 2

以下の原料を反応器に仕込んだ：

水	-----	197.7g
硫酸銅五水化物	-----	67.4g, 0.27モル
キノリン	-----	34.8g, 0.27モル
97% 硫酸	-----	27.2g, 0.27モル
塩素酸ナトリウム	-----	101.2g, 0.95モル

合計 17 時間実施例 1 のごとく反応を実施した。3.5 時間経過後、青色の懸濁液が生じ

銅粉	-----	17.1g, 0.27モル
水	-----	197g
70% 硝酸	-----	72.9g, 0.81モル
金属銅を溶解させた後、反応系を窒素ガスでバージし余分の酸化窒素を除去した。反応系にさらに以下のものを仕込んだ：		

70% 硝酸	-----	24.3g, 0.27モル
キノリン	-----	34.8g, 0.27モル
塩素酸ナトリウム	-----	107.6g, 1.01モル

生成した反応混合物を 100°C で合計 10 時間保持した。始めの 3 時間の誘発時間の後、発熱し続いて青色の懸濁液が形成した。実施例 1 のような回収方法で銅塩 45.5% を得、それよりピリシン - 2,3 - ジカルボン酸 25.0% (m.p. 185°C ; 収率 59%) を単離した。

実施例 5

以下の原料を反応器に仕込んだ：

酸化第二銅	-----	42.9g, 0.54モル
水	-----	202.9g

9.7% 硫酸 ----- 84.8g, 0.84モル
7.0% 硝酸 ----- 48.6g, 0.54モル
キノリン ----- 69.6g, 0.54モル

反応系を100℃にて搅拌し、一方、塩素酸カリウムの5.0重量% 溶液430gを5時間かけて添加した。この温度において、さらに2時間経過後、青色の懸濁液が顕著化した。総計10時間の反応時間の後、実施例1のような回収方法で銅塩9.53gを得、それよりピリジン-2,3-ジカルボン酸5.06g (mp 187℃; 59.7%)を単離した。

実施例6

以下の原料を反応器に仕込んだ:

水 ----- 90g
硫酸銅五水化物 ----- 67.4g, 0.27モル
7.0% 硝酸 ----- 25.5g, 0.283モル
キノリン ----- 34.8g, 0.27モル
塩素酸ナトリウム ----- 101.2g, 0.95モル

98~100℃で総計17時間混合物を搅拌した。2.75時間経過後、発熱がおこりそ

硫酸銅五水化物 ----- 33.7g, 0.135モル
7.0% 硝酸銅 ----- 41.3g, 0.459モル
キノリン ----- 34.8g, 0.27モル
塩素酸ナトリウム ----- 101.2g, 0.95モル

反応混合物を98~100℃で17時間搅拌した。2.75時間後発熱がおこり、青色の懸濁液がその後間もなく形成された。実施例1の回収方法で銅塩4.61gを得、それよりピリジン-2,3-ジカルボン酸24.5g (mp. 187℃; 収率57.8%)を単離した。

実施例9

以下の原料を反応器に仕込んだ:

水 ----- 333g
9.7% 硫酸 ----- 34.1g, 0.335モル
キノリン ----- 34.8g, 0.27モル
塩素酸ナトリウム ----- 107.6g, 1.01モル

100~101℃で17時間混合物を搅拌した。冷却後5.0%苛性ソーダ(53.7g)でpH 4.5に調製した。活性炭(2g)を添加し、反応系を通過した。濁液を7.0%硝酸

の後間もなく青色の懸濁液が現われた。実施例1のような回収方法で銅塩4.9.1gを得、それよりピリジン-2,3-ジカルボン酸21.4g (mp 184~185℃; 収率50.5%)を得た。

実施例7

以下の原料を反応器に仕込んだ:

水 ----- 174g
硫酸銅五水化物 ----- 134.8g, 0.54モル
9.7% 硫酸 ----- 33.4g, 0.335モル
キノリン ----- 34.8g, 0.27モル
塩素酸ナトリウム ----- 101.2g, 0.95モル

98~100℃で17時間混合物を搅拌した。実施例1の回収方法で銅塩4.9.3gを得、それよりピリジン-2,3-ジカルボン酸25.7g (mp 185℃; 収率61.6%)を得た。

実施例8

以下の原料を反応器に仕込んだ:

水 ----- 201g

(29.9g)でpH 1.1に酸性化し、最終生成物の沈殿を得た。沈殿形成が完了して、ピリジン-2,3-ジカルボン酸の単離品11.0g (m.p. = 187℃; 収率25.9%)を得た。

実施例10

以下の原料を反応器に仕込んだ:

水 ----- 181g
硫酸銅五水化物 ----- 57.3g, 0.405モル
7.0~7.2%過塩素酸 ----- 57.3g, 0.405モル
キノリン ----- 34.8g, 0.27モル
塩素酸ナトリウム ----- 101.2g, 0.95モル

反応混合物を99~100℃で17時間混合した。実施例1のような回収方法で銅塩48.1gを得、ピリジン-2,3-ジカルボン酸24.2g (m.p. 187~188℃; 収率57.1%)を得た。

実施例11

以下の原料を反応器に仕込んだ:

水 ----- 156g
硫酸銅五水化物 ----- 67.4g, 0.27モル

37% 塩酸 ----- 66.1g, 0.67モル
 キノリン ----- 34.8g, 0.27モル
 塩素酸ナトリウム ----- 101.2g, 0.95モル

反応混合物を98~110°Cで17時間攪拌した。実施例1の回収方法で銅塩35.0gを得、それよりピリジン-2,3-ジカルボン酸18.5g (m.p. 187~188°C; 収率43.6%)を単離した。

実施例12

以下の原料を反応器に仕込んだ:

水 ----- 76g
 硫酸銅五水化物 ----- 67.4g, 0.27モル
 97% 硫酸 ----- 81.7g, 0.81モル
 キノリン ----- 34.8g, 0.27モル

混合物を攪拌しながら98~100°Cに加熱し、塩素酸ナトリウムの約50%溶液206gを攪拌しながら8時間かけて添加した。反応は合計17時間続いた。実施例1の回収方法で銅塩49.9gを得、それよりピリジン-2,3-ジカルボン酸21.3g (m.p. 187~

塩素酸ナトリウム ----- 18.1g, 0.17モル
 塩素圧下 (15 psig)において仕込物を100°Cに加熱し、125°Cにまでその圧力下で加熱した。温度を50分間125~127°Cに保ち、その時間迅速な発熱が続いた後、温度を140°C、圧力を100 psigに上げた。反応が終結した時点で、オートクレーブを冷却した。実施例1の回収方法で銅塩6.1gを得、それよりピリジン-2,3-ジカルボン酸3.0g (m.p. 186~187°C; 収率35.4%)を単離した。

実施例15

以下の原料を反応器に仕込んだ:

水 ----- 1322g
 酸化第二銅 ----- 250.6g, 3.15モル
 97% 硫酸 ----- 954.7g, 9.45モル
 キノリン ----- 406g, 3.15モル
 70% 硝酸 ----- 283.5g, 3.15モル

混合物を攪拌し100°Cに加熱した。この温度に達したとき、窒素バージを開始すると

188°C: 収率50.3%を単離した。

実施例13

以下の原料を反応器に仕込んだ:

水 ----- 154g
 硫酸銅五水化物 ----- 67.4g, 0.27モル
 70% 硝酸 ----- 145.8g, 1.62モル
 キノリン ----- 34.8g, 0.27モル
 塩素酸ナトリウム ----- 107.6g, 1.01モル

反応混合物を68~70°Cで17時間攪拌した。実施例1の回収方法で銅塩18.8gを得、それよりピリジン-2,3-ジカルボン酸8.7g (m.p. 187°C; 収率20.5%)を単離した。

実施例14

以下の原料をガラス内張りの実験室オートクレーブに仕込んだ:

水 ----- 150g
 硫酸銅五水化物 ----- 13.5g, 0.054モル
 97% 硫酸 ----- 9.4g, 0.093モル
 キノリン ----- 6.9g, 0.054モル

ともに塩素酸ナトリウムの5.0%水溶液251.6gを7.75時間かけて添加した。塩素酸塩の22%を添加したところで青色の懸濁液が現われた。塩素酸塩添加終了頃に消泡剤を加えた。12時間にわたる総反応時間の後に、実施例1の回収方法により銅塩63.42gを得、それよりピリジン-2,3-ジカルボン酸306.4g (m.p. 186°C; 収率62.0%)を単離した。

実施例16

以下の原料をガラス内張りの300ガロン反応器に仕込んだ:

水 ----- 795lbs
 35.9% 硝酸 ----- 426.8lbs, 2.43ボンドモル
 硫酸銅五水化物 ----- 357.3lbs, 1.43ボンドモル
 キノリン ----- 185lbs, 1.43ボンドモル
 塩素酸ナトリウム ----- 569lbs, 5.34ボンドモル

反応塊を窒素バージ下100°Cで攪拌した。5時間後、発熱が明確になり4時間持続した。適切な冷却によつて温度は100~104°C

に保たれた。17時間にわたる総反応時間の後に、キノリン鋼の混晶ケーキ(271.9ボンド、乾品基準で)が得られた。それを実施例1の方法によりビリシン-2,3-ジカルボン酸に分解し、生成物124.0Lbsを得た
(収率55.1%、98.8%含有)。

出願人：ルートガーズ-ニーズ
ケミカル カムニー、インコーポレーテッド

代理人：岡 部 正 夫

安 井 幸 一

井 上 義 雄

加 藤 伸 晃

加 藤 一 男

中 山 健 一

BEST AVAILABLE COPY